

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 3702720 C2

⑤1 Int. Cl. 5:  
C08 L 95/00  
C 10 C 3/00

②1 Aktenzeichen: P 37 02 720.4-44  
②2 Anmeldetag: 30. 1. 87  
④3 Offenlegungstag: 11. 8. 88  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 4. 90

DE 3702720 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Bergwerksverband GmbH; Didier Engineering  
GmbH, 4300 Essen, DE

⑦2 Erfinder:

Romey, Ingo, Dipl.-Ing. Dr., 4224 Hünxe, DE; Geier,  
Rudolf, Dipl.-Ing., 4300 Essen, DE; Joest, Rolf  
Helmut, 4100 Duisburg, DE; Wüllscheidt, Wilhelm,  
Dipl.-Ing., 4250 Bottrop, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 35 09 861 C2

DE 35 33 106 A1

DE 34 18 663 A1

DE-OS 19 29 508

DE-Buch: Steinkohleteer, H.G.Franck, Springer  
Verlag, Berlin, 1968, S. 96-105;

⑤4 Pechmaterial aus Kohleteerpech, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung des Pechmaterials

DE 3702720 C2

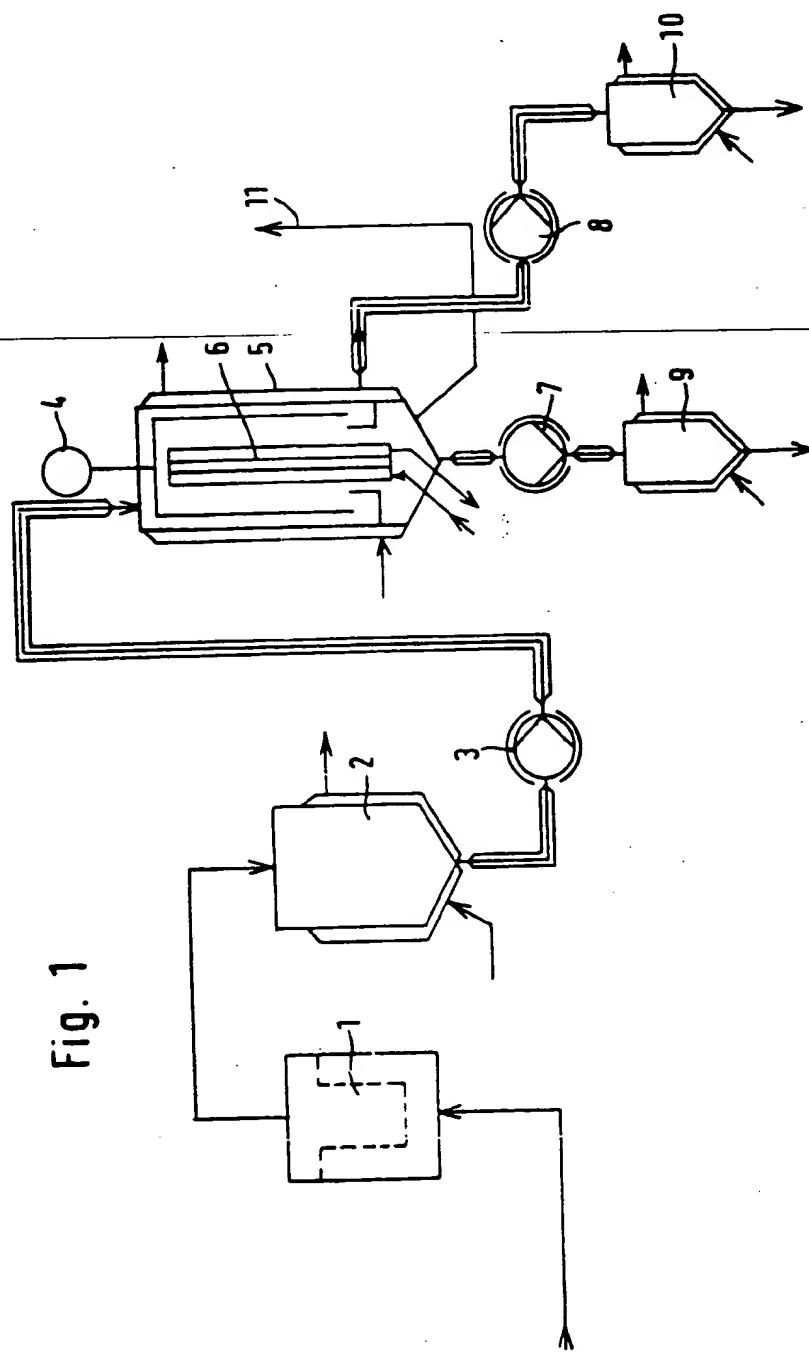


Fig. 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein neues Pechmaterial aus Kohleteerpech, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendungen des Pechmaterials.

Pechmaterial aus Kohleteerpech wird z. B. durch Destillation, Lösungsmittelbehandlung, Luftverblasen oder Vernetzungsreaktionen behandelt, um eine Erhöhung des Erweichungspunktes auf etwa 150°C zu erzielen. Dieses Pechmaterial dient als Ausgangsmaterial für hochwertige Kohlenstoffartikel, z. B. Elektroden, Kohlebürsten und ähnliches, sowie zur Erzeugung von hochfesten Formkörpern, die durch thermische Weiterbehandlung des verkokten Materials zu Reaktorgraphiten verarbeitbar sind. Nachteilig ist, daß die in einem ersten Schritt durch eine erste Wärmebehandlung hergestellten Formkörper durch ein- bis mehrmaliges Imprägnieren und erneutes Verkoken verfestigt werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Pechmaterial zu finden, das zur Herstellung hochwertiger Kohlenstoffartikel ohne zusätzliche Behandlungsschritte oder mit weniger Behandlungsschritten als nach dem Stand der Technik geeignet ist und das darüber hinaus auch als Imprägniermittel dienen kann und schließlich ein hochwertiges Bindemittel abgibt. Diese Aufgabe wird durch ein Pechmaterial aus Kohleteerpech gelöst, das durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 niedergelegten Parameter charakterisiert ist. In den Ansprüchen 2 bis 4 sind ein Herstellungsverfahren sowie Abwandlungen des Verfahrens aufgezeigt. Die Ansprüche 5 bis 9 weisen verschiedene Verwendungen des neuen Pechmaterials aus.

Das neue Pechmaterial hat überraschenderweise eine sehr hohe Koksausbeute von 80 bis >90%, was für Pechmaterial aus Kohleteerpech außerordentlich gut ist. Es läßt sich daraus ein dichter Koks und bei einer Weiterbehandlung auch ein dichter Graphit herstellen, mit weniger Verarbeitungsstufen. Die Kohleformkörper sind beispielsweise gut für Elektroden, Kohlebürsten und ähnliches geeignet. Graphitiert läßt sich das wärmebehandelte Produkt auch vorzüglich als Reaktorgraphit anwenden.

Wegen des überraschenderweise für ein Kohleteerpech vergleichsweise hohen Erweichungspunktes, der im Bereich von 200 bis 300°C (KS) liegt, ist das Material hervorragend verarbeitbar, ohne daß die Gefahr einer frühzeitigen Verkokung oder thermischen Zersetzung besteht.

Weiterhin überraschend ist die überaus günstige dynamische Viskosität des neuen Pechmaterials in Abhängigkeit von der Temperatur, die dieses Material für Imprägnierungen und als Bindemittel vorzüglich geeignet macht.

Beispielsweise lassen sich damit Kohleformkörper, die aus herkömmlichem Pechmaterial hergestellt werden, durch weniger Imprägnierschritte in hochfeste Formkörper überführen.

Das Pechmaterial läßt sich überraschenderweise aus üblichem Kohleteerpech mit einem Erweichungspunkt unter 100°C herstellen, das 1 bis 10% Feststoffe enthalten kann, indem es zunächst durch Filtration in einem Kerzenfilter, ggf. unter Anwendung von Filterhilfsmitteln von diesen Feststoffen weitestgehend befreit wird, die aus Asche, Kohlepartikel und Bestandteilen bestehen können, die nicht chinolinlöslich sind (primäre  $\alpha$ -Harze). Überraschenderweise läßt sich das so vorgeereinigte Pech in Dünnschicht- bzw. Dünnschichtverdampfern unter Vakuum  $\leq 10$  mbar und im Temperaturbe-

reich oberhalb 300°C störungsfrei zu dem neuen Pechmaterial verarbeiten, das als Konzentrat anfällt.

Weiterhin überraschend haben auch die als Destillate abgetrennten Nebenprodukte hervorragende Eigenschaften, die sie insbesondere zur Verwendung als Zuzusatzkomponente für Teere, Pech und Öle geeignet machen.

Die Erfindung wird nachfolgend in einer Verfahrensbeschreibung näher erläutert, und zwar anhand eines Verfahrensfließbildes, das Fig. 1 zeigt.

Der Steinkohlenrohteer bzw. das Steinkohlenrohteer wird, ggf. unter Zumischung eines Filterhilfsmittels, einer Heißfilterstufe 1 aufgegeben, die aus einem Kerzenfilter mit trockenem Filterkuchenaustrag oder aus einem Plattenfilter mit Nachwascheinrichtung bestehen kann. Die Filtertemperatur beträgt je nach Einsatzprodukt etwa 90 bis zu 350°C. Das filtrierte Produkt wird einem Vorratsbehälter 2 zugeführt, aus dem es über eine Speisepumpe 3 in einen Dünnschichtverdampfungsapparat 5 eingebracht wird, dessen Rotor mit einer Antriebseinheit 4 verbunden ist. Über den Rotor wird das Produkt gleichmäßig auf der inneren Apparatewand verteilt, so daß die leichter flüchtigen Komponenten sehr schnell verdampfen. In dem Verdampfungsapparat 5 ist weiterhin ein Kondensator 6 untergebracht, an dem sich diese leichter flüchtigen Komponenten des filtrierte Materials niederschlagen. Sie gelangen auf den Boden des Dünnschichtverdampfungsapparates 5 und werden von dort mit einer Destillataustragspumpe 7 abgezogen und einem Destillatvorlagebehälter 9 aufgegeben. Die Betriebstemperaturen im Verdampfungsapparat liegen oberhalb 300°C und der Betriebsdruck ist kleiner oder gleich 10 mbar. Der nicht verdampfte Produktanteil (Konzentrat) gelangt in den Einzugsbereich der Konzentrataustragspumpe 8, wird aus dem Verdampfungsapparat 5 herausgeführt und in einem Konzentratvorlagebehälter 10 gesammelt. Das Vakuum im Behälter wird über ein Vakuumssystem 11 erzeugt.

Das Konzentrat kann beispielsweise als Rohmaterial zur Herstellung von hochwertigem Pechkoks und -graphit, als Gießereipech, als Imprägnierpech für Pechkokse, als Bindemittel für Kohlenstoffformkörper oder als Tontaubenpech verwendet werden.

Das erzeugte Destillat, das sich in üblicher Weise noch fraktionieren läßt, eignet sich beispielsweise für folgende Anwendungsfälle:

Beimischkomponente für Teere, insbesondere für feststoffhaltige Teere;

Beimischkomponente für Pech (Fluxmittel);

Beimischkomponente für Öle.

Nachstehend sind drei Beispiele von Pechmaterialien aus kohlestämmigen Pechen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dargestellt, wobei jeweils ein kohlestämmiges Pech durch Filtrieren von seinen unlöslichen Bestandteilen befreit und anschließend unter erhöhter Temperatur und unter vermindertem Druck destilliert wurde, um die Fraktionen mit niedrigem Erweichungspunkt zu entfernen und ein Konzentratpech mit höherem Erweichungspunkt zu erhalten. Als Ausgangspeche werden im allgemeinen Pech mit einem Erweichungspunkt < 100°C (KS) verwendet, jedoch lassen sich grundsätzlich auch Pech mit höherem Erweichungspunkt einsetzen, wobei dann jedoch die erzielbare Filterleistung abnimmt.

## Beispiel 1

Ein Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt von 69°C und einem Gehalt an chinolinunlöslichen Bestandteilen von 6,9% wurde auf 240°C erhitzt und in einem Kerzenfilter bei einem stetig steigenden Differenzdruck von 1–5 bar filtriert. Zur Erhöhung der Filtrationsleistung kann ggf. ein Filterhilfsmittel auf Basis Kieselgur, Celite oder Kohlenstoff von etwa 1–4% zugegeben werden. Nach der Filtration waren praktisch alle chinolinunlöslichen Bestandteile bis unter die Nachweisgrenze entfernt. Das Material konnte ohne weitere Vorbehandlung direkt einem Dünnschichtverdampfer zugeführt werden.

Das filtrierte Ausgangs-Weichpechmaterial, welches einen Erweichungspunkt von 59°C aufwies, wurde einer einstufigen, kontinuierlichen Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 328°C und einem Betriebsdruck von 1 mbar unterworfen, wobei in dem Verdampfungsapparat das Pech mittels mechanisch bewegter Wischerblätter verteilt und dessen Fließrichtung bestimmt wurde. Dabei erfolgte eine mechanische Selbstreinigung. Das Betriebsvakuum wurde mittels Vakuumapparate erzeugt, bevorzugt eignen sich mehrstufige Systeme.

Die mittlere Verweilzeit des Pechmaterials im Verdampfungsapparat betrug unter 1 min. Die abdestillierten Fraktionen wurden über einen im Verdampfer befindlichen Kondensator abgeschieden und von dort abgeführt.

Der spezifische Durchsatz des Verdampfungsapparates erreichte 80,0 kg/(m<sup>2</sup>h). Die Ausbeute an Konzentrat betrug 49,6 Gew.-%. Das anfallende Konzentrat wies einen Erweichungspunkt (KS) von 209°C auf.

Die weiteren stoffspezifischen Eigenschaften des Konzentrates mit 209°C Erweichungspunkt waren folgende:

- Verkokungsrückstand (Alcan): 81,5%
- sekundärunlösliche Bestandteile: 0,14%
- $\beta$ -Harze: 58%
- chinolinunlösliche Bestandteile: 0,78%
- Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve A in Fig. 2.

## Beispiel 2

Das Ausgangsweichpechmaterial und der Versuchsaufbau waren die gleichen wie in Beispiel 1, jedoch wurde die Temperatur der Wärmebehandlung auf 361°C erhöht.

Der spezifische Durchsatz erreichte 74,3 kg/(m<sup>2</sup>h). Die Ausbeute betrug 32,7 Gew.-% und das Konzentrat wies einen Erweichungspunkt von 253°C auf.

Die weiteren stoffspezifischen Eigenschaften waren folgende:

- Verkokungsrückstand (Alcan): 86,2%
- sekundärunlösliche Bestandteile: 0,9%
- $\beta$ -Harze: 69%
- chinolinunlösliche Bestandteile: 1,55%
- Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve B in Fig. 2.

## Beispiel 3

Das Ausgangsweichpechmaterial und der Versuchsaufbau waren wiederum die gleichen wie im Beispiel 1, jedoch wurde die Temperatur nunmehr auf 395°C erhöht.

Der spezifische Durchsatz erreichte 70,8 kg/(m<sup>2</sup>h). Die Ausbeute betrug 27,6 Gew.-% und das Konzentrat wies einen Erweichungspunkt von 292°C auf.

Die weiteren stoffspezifischen Eigenschaften waren folgende:

- Verkokungsrückstand (Alcan): 90,8%
- sekundärunlösliche Bestandteile: 1,01%
- $\beta$ -Harze: 75%
- chinolinunlösliche Bestandteile: 1,95%
- Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve C in Fig. 2.

## Patentansprüche

1. Pechmaterial aus Kohleteerpech, gekennzeichnet durch die folgenden Parameter:

- a) einen Gehalt an Mesophase < 2%,
- b) einen Gehalt an in Toluol unlöslichem Material ( $\beta$ -Harze) von 60 bis 70-%,
- c) einen Gehalt an in Chinolin unlöslichem Material < 2%,
- d) einen Erweichungspunkt im Bereich von 200 bis 300°C, gemessen nach Krämer-Sarnow (KS)
- e) einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen < 20% und
- f) einen Aschegehalt < 0,06%.

2. Verfahren zur Herstellung eines Pechmaterials gemäß Anspruch 1, wobei

- A) als Ausgangsmaterial ein Kohleteerpech verwendet wird, das bis 10% Feststoffe, wie Asche, Kohlepartikel, in Chinolin Unlösliches (primäre  $\alpha$ -Harze) enthält und einen Erweichungspunkt < 100°C aufweist,
- B) dem Ausgangsmaterial 1 bis 10% Filterhilfsmittel, wie Kieselgur, Aktivkohle, o. ä. zugesetzt wird,
- C) das Gemisch in einem Kerzenfilter mit trockenem Kuchenaustrag und Filteröffnungen im Bereich von 50 bis 150  $\mu$ m heiß filtriert wird

durch gekennzeichnet, daß

- D) das Filtrat in einem Dünnschichtverdampfer im Temperaturbereich oberhalb 300°C bis etwa 425°C und unter einem Druck  $\leq$  10 mbar innerhalb einer Verweilzeit von < 1 min aufkonzentriert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Filterstufe (C) ein Plattenfilter verwendet wird, dem eine Nachwaschstufe zugeordnet ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Filterstufe (C) ein Trommelfilter mit trockenem Kuchenaustrag verwendet wird.

5. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 in der kohlenstoffverarbeitenden Industrie.

6. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung von Pechkoks.

7. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kohlenstoffformkörpern.

8. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 als Imprägniermittel.

DE 37 02 720 C2

5

6

9. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1  
als Bindemittel.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**Fig. 2** VISKOSITÄT VON HARTPECH-PROBEN  
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR  
GEMESSEN MIT SCHERGEFÄLLE 5/SEC

